

PAT-NO: JP410284051A  
DOCUMENT- JP 10284051 A  
IDENTIFIER:  
TITLE: ELECTRODE USED FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND  
MANUFACTURE THEREOF  
PUBN-DATE: October 23, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
YAMAMOTO, YUJIRO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
ASAHI CHEM IND CO LTDN/A

APPL-NO: JP09090477  
APPL-DATE: April 9, 1997

INT-CL (IPC): H01M004/02 , H01M004/04 , H01M004/62

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode capable of recycling and increasing capacity by heating, compressing, molding a mixture of an electrode active material and a thermoplastic binder in a mold heated at a temperature or higher of melting or softening of the thermoplastic binder in the electrode.

SOLUTION: Lithium cobaltate of an electrode active material and the equal weight mixture of graphite fine powder and acetylene black of a conductive auxiliary material are mixed in the ratio of 100 pts.wt. to 5 pts.wt. to prepare an electrode compound. 16 pts.wt. polyvinylidene fluoride powder serving as a thermoplastic binder and 24 pts.wt. dibutyl phthalate are added to 100 pts.wt. electrode compound to prepare an electrode mixture. The electrode mixture is put in a mold heated at 200°C, and heated, compressed, and molded to form a sheet-shaped electrode, then the electrode is immersed in methylene chloride to extract the dibutyl phthalate. Then the electrode is passed through a roll press to increase the bulk density, and the electrode is cut in a suitable size for use.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-284051

(43) 公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 B
	4/04		4/04 A
	4/62		4/62 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-90477	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月9日	(72) 発明者	山本 裕二郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池に用いられる電極及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 非水系二次電池に用いられる電極に関して、リサイクルが可能で、排気設備と排気ガスの処理設備が不要であり、高容量化のための厚膜化が容易であり、電池を搭載する電子機器に対応した様な形状の自由度が高く、熱可塑性バインダー量が任意にコントロールされ得る電極とその製法を提供する。

【解決手段】 電極活物質と熱可塑性バインダーとを混合物とし、該混合物を上記熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度に加熱した金型内で加熱圧縮成形する非水系二次電池に用いられる電極の製法と、該製法による非水系二次電池に用いられる電極。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水系二次電池に用いられる電極において、該電極が電極活物質と熱可塑性バインダーとからなる混合物であり、上記熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度に加熱された金型内で加熱圧縮成形されてなるものであることを特徴とする非水系二次電池に用いられる電極。

【請求項2】 熱可塑性バインダーがフッ素系高分子材料であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池に用いられる電極。

【請求項3】 非水系二次電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池に用いられる電極。

【請求項4】 非水系二次電池に用いられる電極の製法において、電極活物質と熱可塑性バインダーとを混合物とし、ついで該混合物を上記熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度に加熱された金型内で加熱圧縮成形することを特徴とする非水系二次電池に用いられる電極の製法。

【請求項5】 熱可塑性バインダーがフッ素系高分子材料であることを特徴とする請求項4記載の非水系二次電池に用いられる電極の製法。

【請求項6】 熱可塑性バインダーが可塑性を加熱圧縮成形助剤として含有していることを特徴とする請求項4記載の非水系二次電池に用いられる電極の製法。

【請求項7】 非水系二次電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項4記載の非水系二次電池に用いられる電極の製法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系二次電池用電極及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピューター、電話、ビデオカメラ、音響機器などの電子機器の携帯化要求に対し、それらの小型化、軽量化がめざましく、機器本体の小型軽量化を実現するためにその電源となる電池に対する小型化、軽量化の要求が非常に大きく、また電池の容量の大容量化も望まれている。

【0003】 かかる小型、軽量、大容量化を満たす電池は、従来の水系電解液を用いる電池では不可能なことから、非水系電池が注目されている。非水系電池は、小型軽量化、大容量化という点で優れた性能を有している。また、近年、資源の有効利用と廃棄物による環境汚染の問題があり、使い捨ての一次電池より再充電可能な二次電池が注目されており、高性能化の要望が強い。なかでもリチウムイオン二次電池は小型、軽量、大容量のものとして多くの電子機器に採用されはじめ、その市場拡大のスピードは驚くべきものがある。

【0004】 なお、電池には、集電体、セパレータなど

の電極以外の要素が用いられているので、電極を厚くした場合、集電体やセパレータが電極の厚みに占める比率が小さくなり、結局は電池の容量を上げることになるので、高容量化するため電極を厚くする要望が強い。このような二次電池は、従来、電極活物質とポリテトラフルオロエチレン粉末やポリエチレン粉末などの熱可塑性バインダーとを混合し、圧縮することによって得られた電極を用いていた。

【0005】 上記の電極活物質と熱可塑性バインダーとを混合して圧縮成形する電極の製法は、乾燥が不必要という利点があった。また、デイスパージョンを使う製法は、分散媒体として水を用いているが、乾燥の際の排気ガスによる環境汚染の心配がないという利点があった。しかしながら、上記の利点の反面、ポリテトラフルオロエチレンを用いて圧縮成形する方法は、ポリテトラフルオロエチレンがフィブリル化することにより活物質粒子をつなぎ止めるため、圧縮による圧力で活物質とポリテトラフルオロエチレンとが強固に絡み合い、一体化してしまい、工程途中で不良品が発生した場合に、成形した不良品を再利用することは不可能であった。

【0006】 また、電極活物質と熱可塑性バインダーとを混合して圧縮成形する電極の製法は、電極を大面積化、厚膜化することが極めて困難であり、電池を大容量化することができなかった。また、二次電池に用いられる電極の製法には、ポリフッ化ビニリデンや、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やフッ素ゴムを溶剤に溶解し、電極活物質が分散したスラリーを調整し、塗工乾燥する製法もある。この製法は、一般的には分散溶剤として有機溶剤が用いられるため、作業環境を確保するため電極製造設備への投資が大きくコストアップにつながっていた。また、有機溶剤としてはNメチルピロリドンが広く用いられているが、該溶剤は焼却により窒素酸化物を発生するため、一般には水などを介して回収されているが、回収のためのコストアップが避けられないという問題があった。

【0007】 また、二次電池に用いられる電極の製法には、有機溶剤を使わずにスチレン/ブタジエンゴム等の水系乳化分散液に電極活物質を分散してスラリーを調整し、塗工乾燥する製法もある。水系乳化分散液は、作業環境面の懸念はなく、回収の必要はないものの、乾燥不十分等の原因による電極からの水分の解離により電池性能が劣化するのを防止するため、品質管理面でかなりの工数を割かざるを得ないという問題があった。

【0008】 また、水系、有機系を問わず、塗工乾燥する製造法は、電極を厚膜化した場合、乾燥時に電極表面にクラックが入ったり、電極表面と裏面とでのバインダー分布を均一化することが困難で、リチウムイオン二次電池で言えば、せいぜい200 $\mu$ mの膜厚が限界であった。さらに塗工乾燥する製法は、周辺の塗工エッジに塗工斑が発生するため、耳落としと呼ばれる工程でスリッ

トされ除去されていた。また、有機系水系を問わず、いったん塗工乾燥された電極は、電極活物質とバインダーが強固に結合しており仮に再度溶剤を加えて再分散したとしても新たな材料から調合した分散体と同じものを得ることができないため、塗工開始直後の電極、不良品などは製品とならず廃棄物となっていた。

【0009】なお、上記のような塗工乾燥で得られた電極は、異形な電極を切り出した場合、切り出しによるロスが多く、前述の通り、再利用ができないため、事実上、電極形状としては方形のものでしか実用性がなかった。また、非水系二次電池のなかで固体電解質を用いた電池は、形状の自由度、薄型化の観点から注目されている。形状の自由度を確保するために固体電解質電池では、目的形状に成形された電極を積層した形で電池を形成することが多い。

【0010】また、固体電解質を用いた電池は、電池内に電解液が実質的に存在しないため、不慮の事故の場合も漏液しないメリットがある電池としての期待されている。しかし、圧縮成形や水系乳化分散液を用いて塗工乾燥する製法で得られる電極は、電極中に40%程度の空間を有しており、少量であるがその空間中に電解液が存在しており、完全な固体電池とするには電極中のバインダーなどに電解液を担持させるといった方法が考えられているが、この場合通常よりもバインダーを増量する必要がある。例えば、現在、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いた場合、電極活物質100重量部に対してバインダー量としてはせいぜい10重量部が添加されているにすぎないが、これを増量した場合、スラリーの粘度が著しく上昇し実質的に塗工できないものとなったり、またスチレン/ブタジエンゴムのような水系乳化分散液を用いる場合は、乳化分散液中のバインダー濃度が低いため、電極活物質を分散したときにスラリー中の固形分率が著しく低くなりスラリー粘度が著しく低下し、塗工できなかったり、電極活物質の沈降によりスラリーのボットライフが著しく短くなり実用に供しないものとなっていたためバインダーの増量は極めて困難な課題であった。

【0011】前述の通り、非水系二次電池に用いられる電極は、電池の小型化、軽量化、大容量化のため鋭意改良されてきているが、更なる改良が望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非水系二次電池に用いられる電極が、高容量化のための厚膜化が困難である、リサイクルが困難である、有機溶剤使用と乾燥工程による排気設備と排気ガスの処理設備が必須である、電池を搭載する電子機器の形状に合わせた異形電極を作る場合にロスが極めて多い、電極中のバインダー量を任意にコントロールすることができない、などの問題点を解決することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の一つは、非水系二次電池に用いられる電極において、該電極が電極活物質と熱可塑性バインダーとからなる混合物であり、上記熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度に加熱された金型内で加熱圧縮成形されるものであることを特徴とする非水系二次電池に用いられる電極、であり、本発明のもう一つの発明は、非水系二次電池に用いられる電極の製法において、電極活物質と熱可塑性バインダーとを混合物とし、ついで該混合物を上記熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度に加熱された金型内で加熱圧縮成形することを特徴とする非水系二次電池に用いられる電極の製法、である。

【0014】本発明における非水系二次電池とは、電池を構成する材料として水を用いない電池をいい、一例を示せば、エーテル類、ラクトン類、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類などの有機溶剤に $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaPF}_6$ 等の電解質を溶解したものの電解液として用いた電池、該電解液を高分子材料からなるシート、発泡体、微多孔膜などに含浸したゲル状の固体電解質を用いた電池、およびエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシシラ化アクリレートなどの光架橋性モノマーと前記電解液との混合物に電子照射することによって得られる固体電解質などを用いた電池などが挙げられる。

【0015】本発明の製法は、特に、リチウムイオン二次電池の製造に好適である。本発明の製法に用いる電極活物質は、特に限定されるものではないが、一例を示せば、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{FeO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_2$ 等の無機化合物、あるいはこれらの無機化合物にAl、In、Sn等の元素を微量添加したもの、フッ化カーボン、黒鉛、炭素繊維、炭素繊維の粉砕物、易黒鉛化性コークス、難黒鉛化性コークス、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料、ポリアセチレン、ポリp-フェニレン等の導電性高分子材料などが挙げられる。

【0016】リチウムイオン二次電池用電極は、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_2$ 等の無機化合物、あるいはこれらの無機化合物にAl、In、Sn等の元素を微量添加したものを正極の電極活物質とし、黒鉛、炭素繊維、炭素繊維の粉砕物、易黒鉛化性コークス、難黒鉛化性コークス、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料を負極の電極活物質とすることが好ましい。

【0017】特に好ましくは、正極の電極活物質として $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiMn}$

2 O<sub>4</sub>、LiCo<sub>0.9</sub>Ni<sub>(1-y)</sub>O<sub>2</sub>等、負極の電極活物質としては黒鉛、炭素繊維の粉砕物、易黒鉛化性コークス、難黒鉛化性コークス等である。本発明の製法に用いる電極活物質には、導電性助剤として黒鉛微粉、アセチレンブラックを用いることが好ましい。

【0018】本発明の製法に用いる熱可塑性バインダーは、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリクロロフルオロエチレン共重合体等のフッ素系高分子材料、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラールなどの汎用樹脂材料、スチレンブタジエン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等のゴム弾性を示す樹脂材料などが挙げられるが、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリクロロフルオロエチレン共重合体といったフッ化ビニリデンを主体とするフッ素系高分子材料である。

【0019】本発明の製法に用いる熱可塑性バインダーは、可塑化して加熱圧縮成形を効率的にするため可塑剤を添加することが好ましく、例えば、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類、オレイン酸ブチル、アジピン酸ジブチルなどの脂肪酸エステル類、流動パラフィンなど一般の樹脂加工に用いられるものが挙げられる。可塑剤は可塑化される側の樹脂によって適宜選択されるべきであるが、フッ化ビニリデンを主体とするフッ素系高分子材料を熱可塑性バインダーとした場合は、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチルが好適である。

【0020】本発明の製法に用いる熱可塑性バインダーは、粉末状、ペレット状、クラム状が好ましく、さらに好ましくは粉末状である。本発明の製法において混合物とは、電極活物質と熱可塑性バインダーとをプラネタリーミキサー、ディゾルバー、ニーダー、タープラーミキサー、ヘンシェルミキサーなどを用いて均一に混合したものをいい、特に、粉体状の電極活物質と熱可塑性バインダーとをヘンシェルミキサーで混合することにより得た均一な混合物が好ましく、導電性助剤を用いる場合は、電極活物質と熱可塑性とを同時にヘンシェルミキサーに加えることが好ましい。

【0021】本発明において溶融又は軟化状態の温度以上の温度とは、結晶性熱可塑性バインダーにおいては結晶融点、非結晶性熱可塑性バインダーにおいては、粘性率が10<sup>-11</sup>～10<sup>-12</sup>ボイズ程度まで落ち、流動が認められる温度よりもそれぞれ20℃～50℃高い温度を指し、好ましくは50℃以上高い温度である。本発明の製法に用いる金型は、一般の樹脂加工に用いられるような

温度制御可能な金型であり、加熱圧縮成形は一般の樹脂加工の技術を採用できる。

【0022】本発明の非水系二次電池に用いられる電極の製法は、電極を金型内で加熱圧縮成形するため、予め電池を搭載する電子機器の形状に合わせた金型を用いることによって、異形電池を容易に形成することが可能である。本発明の製法は、従来のシート状の電極から異形電極を作る場合のように、異形電極を形成した後の余剰部分がロスになることはない。仮に何らかの要因で成形に失敗した場合も、失敗した形成品を粉砕して再利用することが可能でありロスの発生はない。従来の、電極活物質を分散してスラリーを調整し、塗工乾燥する得られ方法による二次電池に用いられる電極は、形状が円筒形、または角柱形の電極しか得られず、異形な電池を得ようとすると、異形電極を切り出し成形した後の余剰部分は再利用が不可能で廃材となっていた。

【0023】さらに、本発明の製法は、金型の形状により、厚膜化が可能であるから同じ電極活物質を用いたとしても、従来の二次電池よりもさらに高容量の二次電池とすることが可能となる。しかも、本発明の製法は、従来の塗工乾燥する方法で用いられる有機溶剤を用いないため、排気設備と排気ガスの処理設備が不要であり、環境への悪影響もなく、コストダウンが図れるものである。

【0024】また、固体電解質を用いた電池のように、電極中のバインダー量を増量したい場合も、従来であれば、スラリー化のために用いる溶剤に対するバインダーの溶解量と必要なスラリーの粘度とから増量は難しいものであったが、本発明の製法は、溶剤へのバインダー樹脂の溶解という制限がないため、任意に増量することが可能である。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を説明する。なお、物性の測定法は下記の通り。

(1) 放充電量：(mAh/g)

活物質1gあたりの電気量に換算した値。

(2) 塗膜厚み：(μm)

充放電試験を実施した塗膜の厚み。塗布基材そのものを集電体として利用した場合は集電体の厚みを除いた厚み。

(3) 効率：(%)

充電量に対する放電量の割合を百分率で表示。

【0026】

【実施例1】電極活物質としてコバルト酸リチウム、導電性助剤として黒鉛微粉(ロンザ・ジャパン(株)製)とアセチレンブラック(電気化学工業(株)製)との等重量混合物を電極活物質100重量部に対し5重量部加えて混合し、電極コンパウンドを作成した。この電極コンパウンド100重量部に対し、熱可塑性バインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末16重量部とフタル酸ジ

ブチルを24重量部加えて電極合剤を調合した。

【0027】得られた電極合剤を200℃に温調した150mm×150mm、厚さ0.2mmの金型に入れ、ゲージ圧100Kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加え、加熱圧縮成形した。加熱圧縮成形されたシート状の電極を、塩化メチレンに浸漬しフタル酸ジブチルを抽出した。更に抽出したシートをロールプレスを通して、電極嵩密度を上げた。この電極を15mm角の正方形に切り出し、充放電のテストを実施した。集電体としてステンレス箔を用い、対極には金属リチウムホイル、市販ポリエチレン製微多孔膜セパレータ（旭化成工業（株）製）を用い、セパレータをはさんで集電体と本発明の電極とリチウムホイルを圧着し電解液中に浸漬することによって電気化学セルとした。

【0028】電解液としてはプロピレンカーボネートとエチレンカーボネート及びγブチロラクトンの混合液（体積混合比1/1/2）1リットルあたり1.5モルの硼フッ化リチウムを加えたものを用いた。充電は電流密度1mA/cm<sup>2</sup>で定電流充電し、4.2Vに達した時点で定電圧充電に切り替える方法で行った。また、放電は1mA/cm<sup>2</sup>で定電流放電し、3Vに達した時点で放電操作を停止した。

【0029】

【実施例2】導電性助剤として黒鉛微粉を活物質100重量部に対し10重量部加えた以外は実施例1と同様に実施した。

【0030】

【実施例3】電極活物質としてニードルコックス（興亜石油（株）製）を用い、電極活物質100重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末30重量部とフタル酸ジブチルを46重量部加えて電極合剤を調合した以外は実施例1と同様に実施した。但し、充放電試験の条件は、充電を電流密度1mA/cm<sup>2</sup>で定電流充電し、10mVに達した時点で定電圧充電に切り替える方法でおこなった。また、放電は1mA/cm<sup>2</sup>で定電流放電し、1.2Vに達した時点で放電操作を停止した。

【0031】

【実施例4】電極活物質としてニードルコックス（興亜石油（株）製）を用い、導電性助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製）を用い、電極活物質の重量と導電性助剤の重量比が98対2となるように混合し電極コンパウンドを作成した。この電極コンパウンド100重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末30重量部とフタル酸ジブチルを46重量部加えて電極合剤を調合した以外は実施例1と同様に実施した。充放電条件は、実施例3と同様に実施した。

【0032】

【実施例5】ポリエチレン製微多孔膜セパレータの代わりに、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体よりなるシートを作成して、これに実施例1記

載の電解液と同様の電解液を含浸したゲル状の電解質を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。ただし、電気化学セル中に新たに電解液を加えることはなかった。

【0033】

【実施例6】ポリエチレン製微多孔膜セパレータの代わりに、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体よりなる独立気泡発泡体を作成して、これに実施例1記載の電解液と同様の電解液を含浸したゲル状の電解質を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。ただし、電気化学セル中に新たに電解液を加えることはなかった。

【0034】

【実施例7】ポリエチレン製微多孔膜セパレータの代わりに、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体よりなる微多孔膜を作成して、これに実施例1記載の電解液の電解液と同様の電解液を含浸したゲル状の電解質を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。ただし、電気化学セル中に新たに電解液を加えることはなかった。

【0035】

【実施例8】実施例1で加熱圧縮成形されたシート電極を再利用のためベレット状に粉碎し、実施例1記載の電極合剤100重量部に対し、該ベレットを10重量部混合したものを電極合剤とした以外は実施例1と同様に実施した。

【0036】

【比較例1】実施例1で用いたコンパウンド100重量部に対しポリフッ化ビニリデン7重量部を加え、Nメチルピロリドンとを溶剤として固形分率62重量パーセントのスラリーを調合し、クリアランス250μmのドクターブレードでアルミ箔上へ塗工し120℃の熱風乾燥機中で乾燥させ電極を得た。得られた電極をロールプレスを通して、電極嵩密度を上げた。

【0037】ついで、電極塗膜面が15mm角の正方形になるように成形し、充放電のテストを実施した。対極には金属リチウムホイル、市販ポリエチレン製微多孔膜セパレータ（旭化成工業（株）製）を用い、セパレータをはさんで電極とリチウムホイルを圧着し電解液中に浸漬することによって電気化学セルとした。電解液は実施例1記載のものと同様の電解液を用い、充放電の条件も実施例1に記載の方法を採用した。

【0038】

【比較例2】電極活物質としてニードルコックス（興亜石油（株）製）を用い、電極活物質100重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末7重量部を混合し、Nメチルピロリドンとを溶剤として固形分率54重量パーセントのスラリーを調合し、クリアランス250μmのドクターブレードで銅箔上へ塗工し120℃の熱風乾燥機中で乾燥させ電極を得た。得られた電極をロールプレス

通して、電極嵩密度を上げた。

【0039】について、電極塗膜面が15mm角の正方形になるように成形し、充放電のテストを実施した。対極には金属リチウムホイル、市販ポリエチレン製微多孔膜セパレータ（旭化成工業（株）製）を用い、セパレータをはさんで電極とリチウムホイルを圧着し電解液中に浸漬することによって電気化学セルとした。電解液は実施例1記載のものと同様の電解液を用い、充放電の条件は実施例3に記載の方法を採用した。

【0040】

【比較例3】実施例1で用いたコンパウンド100重量部に対しポリフッ化ビニリデン15重量部を加え、Nメチルピロリドン（NMP）を溶剤として固形分率62重量パーセントのスラリーを調合し、クリアランス250 $\mu$ mのドクターブレードでアルミ箔上への塗工を試みたが、粘度が高く均一な塗膜を得ることができなかった。

【0041】

【比較例4】実施例1で用いたコンパウンド100重量部に対しポリフッ化ビニリデン7重量部を加え、Nメチルピロリドン（NMP）を溶剤として固形分率62重量パーセントのスラリーを調合し、クリアランス800 $\mu$ mのドクターブレードでアルミ箔上へ塗工し、120℃の熱風乾燥機中で乾燥させ電極を得たが、得られた電極には大きくひびが入り、また塗膜全体が大きく反っており充放電の試験までは至らなかった。

【0042】

【比較例5】実施例1で調合した電極合剤を100℃に設定した二軸混練機（東洋精機（株）製の商品名ラボプラストミル）で混練し混練された分散体の加熱圧縮成形の可能性を調べたが、均一な分散体を得られず加熱圧縮成形不可能と判断された。表1に実施例および比較例の充放電結果を示す。比較例3から比較例5は前記の通り充放電の評価が可能な電極を得られていないので表中にはない。

【0043】比較例1および比較例2は、現在のリチウムイオン二次電池で一般に用いられている正極および負極に相当するため、これらの比較例と実施例とを比較することによって本発明の電極の電池への作用効果が評価できるわけであるが、実施例1から実施例8のデータは比較例1および比較例2のデータと遜色無い値が得られていることが分かる。

【0044】しかも、実施例8のデータからみてもわかるようにリサイクルが可能で、かつ、従来のようなNメチルピロリドン（NMP）といった溶剤を使わないため排気設備と排気ガスの処理設備が不要であり、実施例1～実施例8の結果のように、高容量化のための厚膜化が容易であり、金型をあらかじめ所望の形状に作成しておけば電池を搭載する電子機器の形状に合わせた異形電極を容易に作成することができるばかりでなく、リサイクルが可能のため異形電極を作る場合に仮にロスが発生しても再利

用が可能である。例えば、電池を搭載する電子機器の形状に合わせた異形電極を製造する場合に、異形電極を成形した後の余剰部分がロスとして発生した場合に、実施例8にみられるように、異形電極を成形した後の余剰部分を再利用してロスの発生がないようにすることができる。

【0045】また、電極中のバインダー量を任意にコントロールすることが可能となる電極であることがわかる。

10 【0046】

【表1】

	塗膜厚み	初回充電量	初回放電量	効率
	$\mu$ m	mAH/g	mAH/g	%
実施例1	124	137	130	95
実施例2	138	140	134	96
実施例3	160	287	218	76
実施例4	152	282	217	77
実施例5	124	140	131	94
実施例6	124	142	136	95
実施例7	124	142	135	95
実施例8	121	139	128	92
比較例1	85	142	137	96
比較例2	122	273	216	79

【0047】

【発明の効果】本発明の非水系二次電池に用いられる電極は、一旦、成形した電極を再利用して利用しても、新品と遜色のない電池を得ることができ、従来のものでは不可能であったリサイクルが可能である。また、本発明の非水系二次電池に用いられる電極は、電極活物質、gあたりの電気量が同等のものでは、電極中の電極活物質の絶対量がきいてくるため、容易に高容量の電池とすることができる。

【0048】本発明の製法は、従来のような、Nメチルピロリドン（NMP）のような溶剤を使わないため排気設備と排気ガスの処理設備が不要であり、高容量化のための厚膜化が容易であり、さらに、金型をあらかじめ所望の形状に作成しておけば電池を搭載する電子機器の形状に合わせた異形電極を容易に作成することができ、従来のシート状の電極から異形電極を作成する場合のようなロスが発生しない非水系二次電池に用いられる電極を製造することができる。

【0049】本発明の製法は、従来の方法に較べて、熱 できる。  
可塑性バインダーの量を任意にコントロールすることが